

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-012823  
 (43)Date of publication of application : 15.01.2002

(51)Int.Cl. C09D201/00  
 C09D 5/02  
 C09D 7/12

(21)Application number : 2000-189535 (71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD  
 (22)Date of filing : 23.06.2000 (72)Inventor : NAKAMURA KOUKI  
 HARAKAWA HIROMI

## (30)Priority

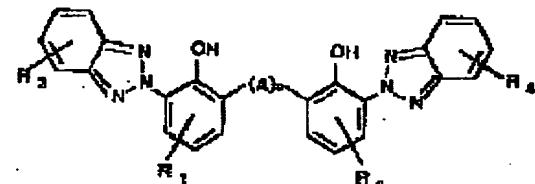
Priority number : 2000128278 Priority date : 27.04.2000 Priority country : JP

## (54) AQUEOUS COATING MATERIAL COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous coating material excellent in weather resistance and stability.

SOLUTION: A coating material composition containing an aqueous emulsion (A), a crosslinking agent (B) and a bisbenzotriazolephenol compound (C) expressed by general formula (1) [wherein, A is an alkylene, O, NH, S, SO or SO<sub>2</sub>; n is 0 or 1; R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are the same as or different from each other, and they are each hydroxy, a 1-12C normal or branched hydroxyalkyl, a radical- polymerizing unsaturated group or a (meth)acrylic group; R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are the same as or different from each other, and they are each H, a 1-4C alkyl, a 1-4C alkoxy, an aryl or a halogen atom].



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

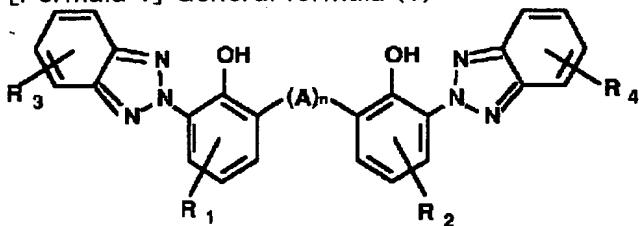
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] An aquosity emulsion (A) and the water paint constituent which comes to contain the bis-benzotriazol phenol system compound (C) expressed with a general formula (1).

[Formula 1] General formula (1)



(An alkylene group, -O-, -NH-, -S-, -SO-, or -SO<sub>2</sub>- is shown by the inside A of a formula, and n is 0 or 1.) R1 and R2 are the same -- or it differs and the hydroxyalkyl radical of a hydroxyl group or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-12, and the letter of branching, a radical polymerization nature partial saturation radical, and an acryloyl (meta) radical are shown. R3 and R4 the same -- or it differs and a hydrogen atom, the alkyl group of 1-4 carbon numbers, the alkoxy group of 1-4 carbon numbers, an aryl group, or a halogen atom is shown. [ moreover, ]

[Claim 2] The water paint constituent according to claim 1 which furthermore contains a cross linking agent (B).

[Claim 3] The water paint constituent according to claim 2 a cross linking agent (B) is [ constituent ] in any of a block isocyanate compound and amino resin.

[Claim 4] The water paint constituent according to claim 2 or 3 which adds a bis-benzotriazol phenol system compound (C) to a cross linking agent (B), and it comes to add to an aquosity emulsion (A).

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

## [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the water paint constituent which can form the paint film excellent in weatherability.

## [0002]

[Description of the Prior Art] Recently, the organic solvent mold coating which uses an organic solvent as a diluent tends to reduce the amount of the organic solvent used from activity regulation of the organic solvent from a public nuisance side, the labor work environment from a healthy side, and the field of saving resources. For this reason, the water paint using water as a diluent comes to attract attention, and the military requirement to a water paint has been increasing in connection with it. Especially, when it runs the areas (for example, California, Oceania, etc.) where overseas ultraviolet rays are strong with the automobile body, it is especially exposed to sunlight over a long period of time on the application, therefore the component in a paint film deteriorates by ultraviolet rays, a finishing paint film breaks or, as for the water paint used for a coated object as top coat here, discoloration, fading, etc. are seen. In order to prevent it, an ultraviolet ray absorbent is added especially in a top coat constituent.

[0003] For example, a cyanoacrylate system, a piperidinyl system, a benzophenone system, a benzotriazol system, etc. are mentioned. However, for weatherproof improvement under severe conditions, an ultraviolet ray absorbent must be added so much in a coating like [ the weatherability of the paint film by these ultraviolet ray absorbents is inadequate, and ] the top coat for automobiles especially described above.

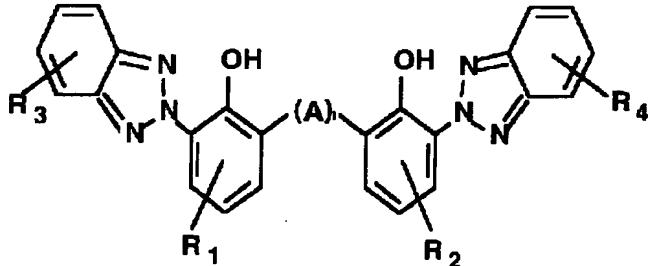
[0004] However, in the top coat than to which greater importance is attached to the color nature, when the ultraviolet ray absorbent was added so much, since the echo of sunlight changed, coloring was seen and the trouble of having influenced the color of a finishing paint film or becoming easy to generate a crack on the surface of a paint film was seen.

[0005] Moreover, since the above-mentioned ultraviolet ray absorbent did not have not much good resin and compatibility in a paint film, it also had the trouble that weatherability could not be held over a long period of time that it is easy to be eluted out of a paint film with the storm sewage in the passage of time, washing, a wax, etc.

## [0006]

[Means for Solving the Problem] Then, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned trouble should be solved, by blending a bis-benzotriazol phenol system compound with a water paint, the functional group in this bis-benzotriazol phenol system compound, and the aquosity emulsion in this water paint and the functional group in a cross linking agent reacted, and this invention persons find out that the weatherability which this compound was held and was excellent in the paint film at the long period of time can be demonstrated, and came to complete this invention. That is, this invention is 1. aquosity emulsion (A) and the water paint constituent which comes to contain the bis-benzotriazol phenol system compound (C) expressed with a general formula (1), and [0007].

## [Formula 2] General formula (1)



(An alkylene group, -O-, -NH-, -S-, -SO-, or -SO<sub>2</sub>- is shown by the inside A of a formula, and n is 0 or 1.) R1 and R2 are the same -- or it differs and the hydroxyalkyl radical of a hydroxyl group or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-12, and the letter of branching, a radical polymerization nature partial saturation radical, and an acryloyl (meta) radical are shown. R3 and R4 the same -- or it differs and a hydrogen atom, the alkyl group of 1-4 carbon numbers, the alkoxy group of 1-4 carbon numbers, an aryl group, or a halogen atom is shown. [ moreover, ]

2. It is related with a water paint constituent given in the 2nd term or the 3rd term which the water paint constituent given in 1 term which contains a cross linking agent (B) further, and 3. cross linking agent (B) add a bis-benzotriazol phenol system compound (C) to a block isocyanate compound, a water paint constituent given in the 2nd term it is [ term ] in any of amino resin, and 4. cross linking agent (B), and come to add to an aquosity emulsion (A).

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. Although an aquosity emulsion (A) is a coat formation component and its well-known water-dispersion resin is [ that there is especially no limit ] conventionally usable in this invention, it is the copolymer emulsion obtained by usually carrying out the emulsion polymerization of one sort of a radical polymerization nature partial saturation monomer, or the two sorts or more under existence of an emulsifier (d) and a catalyst, as a radical polymerization nature partial saturation monomer -- an acidic group -- the content radical polymerization nature partial saturation (monomer a) hydroxyl-group content radical polymerization nature partial saturation monomer (b), other radical polymerization nature partial saturation monomers (c), etc. are mentioned, and this emulsion-polymerization reaction is possible by any approaches, such as a monomer dropping test, a monomer package preparation method, and the pre emulsion method.

[0008] The above and an acidic group content radical polymerization nature partial saturation monomer (a) give water solubility to the copolymer obtained, and a carboxyl group, a sulfonic group, etc. are mentioned as an acidic group. As a radical polymerization nature partial saturation monomer which has a carboxyl group, an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, ethacrylic acid, a propyl acrylic acid, an isopropyl acrylic acid, an itaconic acid, etc. are mentioned, and there are sulfoethyl methacrylate, its sodium salt, and ammonium salt to have a sulfonic group, for example. In addition, as for a part of acidic group of an acidic group content radical polymerization nature partial saturation monomer, it is desirable that it is a sulfonic group. The sulfonic group is considered because there is a hardening facilitatory effect.

[0009] As a hydroxyl-group content radical polymerization nature partial saturation monomer (b), acrylic-acid hydroxyethyl, acrylic-acid hydroxypropyl, acrylic-acid hydroxy butyl, methacrylic-acid hydroxyethyl, methacrylic-acid hydroxypropyl, methacrylic-acid hydroxy butyl, allyl alcohol, etc. are mentioned, for example. moreover, as other radical polymerization nature partial saturation monomers (c) For example, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid isopropyl, Acrylic-acid n-butyl, acrylic-acid t-butyl, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic-acid alkyl ester, such as acrylic-acid n-octyl and acrylic-acid lauryl, Maleates, such as itaconic-acid ester and maleic-acid dimethyl, Fumaric-acid ester, such as dimethyl fumarate; A methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Methacrylic-acid isopropyl, methacrylic-acid n-propyl, n-butyl methacrylate, T-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, N-octyl methacrylate, methacrylic-acid lauryl, stearyl methacrylate, Alkyl methacrylate ester, such as methacrylic-acid dodecyl; Acrylic-acid benzyl, Methacrylic-acid benzyl, styrene, alpha methyl styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, p-tert-butyl styrene; Acrylic-acid isobornyl, Methacrylic-acid isobornyl, acrylic-acid cyclohexyl, cyclohexyl methacrylate, Ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, such as acrylonitrile, a methacrylonitrile, and vinyl acetate, Hexane JIORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, A multi-vinyl compound with two or more reactant duplex association of a divinylbenzene, allyl compound (meta) acrylate, etc.; Thoria RUKOKISHI vinylsilane, ;, such as silane compounds, such as gamma-methacryloyloxy alkyltrialkoxysilane, is mentioned and these compounds can be used combining one kind or plurality.

[0010] the above and an acidic group -- the operating rate of the content radical polymerization nature partial saturation (monomer a) hydroxyl-group content radical polymerization nature partial saturation monomer (b) and other radical polymerization nature partial saturation monomers (c) An acidic group content radical polymerization nature partial saturation monomer (a) 0.1 - 10 % of the weight, desirable -- a 0.5 - 5-% of the weight, and hydroxyl-group content radical polymerization nature partial saturation monomer (b) -- 0.5 - 30% of the weight of the range -- desirable -- the radical partial saturation monomer (c) of 5 - 20 % of the weight, and others -- 60 - 99.4% of the weight of the range -- 75 - 94.5% of the weight of the range is preferably good. Since the stability of an aquosity emulsion (A) will fall if an acidic group content radical polymerization nature partial saturation monomer (a) becomes poor [ cross-linking

with a compound (C) ] at less than 0.1 % of the weight and 10 % of the weight is exceeded, it is not desirable.

[0011] Moreover, since the stability of an aquosity emulsion (A) will fall if a hydroxyl-group content radical polymerization nature partial saturation monomer (b) becomes poor [ cross-linking with a compound (C) ] at less than 0.5 % of the weight and 30 % of the weight is exceeded, it is not desirable. Furthermore, since the stability of an aquosity emulsion (A) will fall if other radical polymerization nature partial saturation monomers (c) become poor [ weatherability ] at less than 60 % of the weight and 99.4 % of the weight is exceeded, it is not desirable.

[0012] As an emulsifier (d) used for manufacture of an aquosity emulsion (A), an anionic emulsifier, the Nonion system emulsifier, both the ionicity emulsifier, etc. are mentioned. As an anionic emulsifier, dodecylbenzenesulfonic acid, an alkyl-sulfuric-acid ester salt, alkylbenzene sulfonate, alkyl phosphate, succinic-acid monoalkyl sodium salt, sulfo succinic-acid dialkyl sodium salt, etc. are mentioned.

[0013] As an Nonion nature emulsifier, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene derivatives, sorbitan fatty acid esters, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene alkylamine, and alkyl alkanol amides are mentioned, for example. For example, the polyoxyethylene oleyl ether, polyoxyethylene stearylether, The polyoxyethylene lauryl ether, the polyoxyethylene TORIDESHIRUETE polyoxyethylene phenol ether, The polyoxyethylene nonylphenyl ether, polyoxyethylene octyl phenyl ether, Polyoxyethylene mono-laurate, polyoxyethylene monostearate, There are polyoxyethylene monooleate, sorbitan monolaurate, sorbitan monostearate, sorbitan monostearate, a sorbitan trio rate, polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene octyl phenyl ether, etc.

[0014] As both ionicity emulsifier, dimethyl alkyl BEDAIN, dimethyl alkyl lauryl BEDAIN, and alkyl glycines are mentioned. Moreover, an anion-Nonion nature emulsifier like a polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether sulfonate etc. is usable.

[0015] as the loadings of an emulsifier (d) -- the solid content of an aquosity emulsion (A) -- 100 % of the weight -- receiving -- 0.5 - 10% of the weight of the range -- 1.0 - 5.0 % of the weight is preferably good. Water-dispersion [ of an aquosity emulsion (A) ] falls that it is less than 0.5 % of the weight, and stability worsens. Moreover, since the water resisting property of the paint film formed when 10 % of the weight was exceeded falls, it is not desirable. Moreover, a pel oxo-2-ammonium sulfate etc. is mentioned as a catalyst used for manufacture of an aquosity emulsion (A).

[0016] In this invention, the functional group in the above-mentioned aquosity emulsion (A) and the cross linking agent (B) which can construct a bridge can be contained. As this cross linking agent (B), although a block isocyanate compound and amino resin (melamine resin, benzoguanamine resin, urea-resin, etc.) are mentioned, from cross-linking and a reactant field, a block isocyanate compound is desirable.

[0017] The block isocyanate compound used as a cross linking agent (B) in this invention is a compound which blocked aliphatic series and/or an alicyclic isocyanate compound by the block agent. Since degradation of the weatherability of a paint film etc. is caused when isocyanate compounds are aliphatic series and/or isocyanate compounds other than alicyclic, for example, an aromatic series isocyanate compound, it is not desirable.

[0018] The end isocyanate content compound which low-molecular active hydrogen content compounds, such as ethylene glycol, propylene glycol, trimethylol propane, hexane triol, and castor oil, are made to react to the excessive amount of the diisocyanate compounds of aliphatic series, such as isophorone diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, tetramethylene di-isocyanate, and methylene di-isocyanate, and an alicycle group or those dimers, trimers, and these isocyanate compounds, and is obtained as aliphatic series and/or an alicyclic isocyanate compound, for example is mentioned.

[0019] On the other hand, said block agent is added to the isocyanate radical of an isocyanate compound, and is blocked, the block isocyanate compound generated by addition is stable in ordinary temperature, and when it heats from about 100 degrees C to 200 degrees C, it is desirable that it is what dissociates a block agent and can reproduce an isocyanate radical. As a block agent which fulfills such conditions, ether alcohol system compounds [, such as aromatic series alkyl alcohols; ethylene glycol monobutyl ether, ], such as oxime system compound; phenyl carbinols, such as lactam system compound; methylethyl ketoxime, such as epsilon caprolactam and gamma-caprolactam, and a cyclohexanone oxime, and methylphenylcarbinol, etc. are mentioned, for example.

[0020] the bis-benzotriazol phenol system compound (C) expressed with the above and a general formula (1) in this invention -- ( -- those with abbreviating to a compound (C) hereafter.), although effectiveness is demonstrated even when it works as an ultraviolet ray absorbent and is independent Since it has the functional group which has good reactivity, such as a hydroxyl group and a hydroxyalkyl radical, in intramolecular, The weatherability of a paint film can be held without the chemical bond of these being easy

to be carried out to the functional group in the below-mentioned aquosity emulsion (A), or the functional group in a cross linking agent (B), and eluting them out of a paint film also in long-term BAKURO.

[0021] As an alkylene group used for the part of [A] shown by the above-mentioned general formula (1), the thing of the shape of a straight chain, such as methylene, ethylene, 2-butylene, trimethylene, tetramethylene, pentamethylene, hexamethylene, propylene, isopropanal pyrene, ethyl ethylene, 1-methyl trimethylene, 2-methyl trimethylene, 2, and 2-dimethyl trimethylene, and the letter of branching is mentioned.

[0022] As a hydroxyalkyl radical equivalent to R1 and R2 in a compound (C) It ceases. \*\* methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, n-hexyl, n-heptyl, The radical which 1-3 hydroxyl groups permuted by the location of the arbitration of the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-12, such as n-octyl, n-nonyl, n-DESHIRU, n-undecyl, and n-dodecyl, and the letter of branching is raised.

[0023] Although not limited to this, as an example, for example Hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl, 3-hydroxypropyl, 2, 3-dihydroxy propyl, 4-hydroxy butyl, 1, and 1-dimethyl-2-hydroxyethyl, 5, 5, 4-trihydroxy pentyl, 5-hydroxy pentyl, 6-hydroxy hexyl, 1-hydroxy isopropyl, 2-methyl-3-hydroxypropyl, 7-hydroxy heptyl, 8-hydroxy octyl, 9-hydroxy nonyl, 10-hydroxy DESHIRU, 11-hydroxy undecyl, 12-hydroxy dodecyl, etc. are raised. Especially in this invention, the hydroxyalkyl radical of carbon numbers 2-4 is desirable also in the above.

[0024] As an alkyl group of the carbon numbers 1-4 equivalent to R3 and R4 in a compound (C), the thing of the shape of a straight chain, such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, and tert-butyl, and the letter of branching is mentioned, for example.

[0025] As an alkoxy group of the carbon numbers 1-4 equivalent to R3 and R4 in a compound (C), the thing of the shape of a straight chain, such as methoxy and ethoxy \*\* propoxy, isopropoxy, butoxy one, iso butoxy, sec-butoxy, and tert-butoxy, and the letter of branching is mentioned, for example.

[0026] The phenyl which has had the alkyl of carbon numbers 1-4, the alkoxy \*\* halogen atom of carbon numbers 1-4, etc. on a phenyl ring, for example as an aryl group equivalent to R3 and R4 in a compound (C), naphthyl, etc. are raised. As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, etc. are mentioned, for example.

[0027] As an example of the above and a compound (C), for example 2 and 2'-methylenebis [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1 and 4-dihydroxybenzene], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(hydroxymethyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-BUROMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-hydroxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-BUROMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxy butyl) phenol], and 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxy butyl) phenol].

[0028] 2'-methylenebis [a 6-(5-BUROMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-hydroxy butyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(5-hydroxy heptyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(6-hydroxy hexyl) phenol] screw [ 1 and 1- ] {2-[6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl]} propane, 2 and 2-screw {2-[6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl]} butane, The screw {2-[6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl] ether, A screw {2-[6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl] amine, A screw {2-[6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl] sulfide, A screw {2-[6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl] sulfoxide, A screw {2-[6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) phenyl] sulfone etc., 2 and 2'-methylenebis [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(meth)acryloyloxy-2-hydroxybenzene], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(meta) (acryloyl oxymethyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-(meta) acryloyloxyethyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-(meta) acryloyloxyethyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-BUROMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-(meta) acryloyloxyethyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-(meta) acryloyloxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-(meta) acryloyloxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-BUROMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(3-(meta) acryloyloxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-(meta) acryloyloxypropyl) phenol]

acryloyloxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-(meta)acryloyloxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-BUROMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-(meta)acryloyloxypropyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-(meth)acryloyloxybutyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [a 6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-(meth)acryloyloxybutyl) phenol], 2 and 2'-methylenebis [6-(5-BUROMO-2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(4-(meth)acryloyloxybutyl) phenol], 3, 3-[2, and 2' screw [-] [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1-hydroxy-4-(2-(meta)acryloyloxyethyl) phenyl]] propane, 2, 2-[2, and 2' screw [-] [6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-1-hydroxy-4-(2-(meta)acryloyloxyethyl) phenyl]] butane is mentioned. These compounds (C) are used independently, respectively, or can also use two or more sorts together.

[0029] The blending ratio of coal of the compound (C) in this invention is good to use preferably the total quantity of the solid content of an aquosity emulsion (A) and a cross linking agent (B) in 1 - 30% of the weight of the range 0.5 to 50% of the weight to 100 % of the weight. When the amount used is less than 0.5 % of the weight, there is no effectiveness in the weatherproof improvement in the formed paint film and 50 % of the weight is exceeded, the stability of a water paint is inferior.

[0030] Since the above-mentioned compound (C) does not dissolve in water, it is suitable for it to fully carry out the line of stirring and the distribution, and to add this to an aquosity emulsion (A) as the addition approach, for example, after adding to a cross linking agent (B). Moreover, it can mix into monomer mixture as the addition approach of a compound (C) at the time of manufacture of an aquosity emulsion (A), and can also be made to include in an emulsion particle by performing an emulsion polymerization. It is also possible to add with a pigment to the creation time of a pigment-content powder paste as the addition approach of a compound (C) furthermore, and to enamel-ize with distributed resin.

[0031] what is being used from the former as the above and a pigment -- a limit -- nothing -- it can be used -- for example, extenders [, such as color pigment; clay, such as titanium oxide, carbon black, red ocher, aluminum paste, pearl powder, graphite, MIO, and a copper phthalocyanine blue, a mica, a baryta talc, a calcium carbonate, and a silica, ]; -- in addition to this, rust preventive pigments, such as phosphoric-acid zinc and phosphoric-acid iron, etc. are mentioned as a pigment.

[0032] this invention constituent may use together additives for coatings, such as a film formation assistant, a curing catalyst, a defoaming agent, a thickener, and an antifreezing agent, and a conventionally well-known ultraviolet ray absorbent and light stabilizer again in the range which does not have an adverse effect on the paint film engine performance if needed.

[0033] The coated object which comes to give electrodeposition coating or middle-coat paint is mentioned on the chemical conversion metal radical coated object which processed front faces, such as metal coated objects, such as aluminum, steel, zinc, tin, copper, and stainless steel, a plating processing metal radical coated object which plated zinc, tin, chromium, etc. on the steel front face, and steel, with the chromic acid, the phosphoric acid, etc. as a coated object which applies this invention constituent obtained as above-mentioned, and these base materials.

[0034] The method of application can be applied to a coated object front face with means, such as brush coating, spray blasting coating, roller coating, immersion coating, electrostatic powder coating, or electropainting. Although coverage changes with a coating kind, a paint means, purposes of use, etc., generally the about 1-500 micrometers of the range of about 10-80 micrometers are preferably good. When effectiveness does not have thickness in weatherability at less than 1 micrometer and thickness exceeds 500 micrometers, adhesion with a coated object is inferior.

[0035] I think that 80 degrees C - 150 degrees C are enough as the water paint which contains the aquosity (emulsion A) block poly isocyanate compound which the drying temperature and time amount of a paint film can choose conditions according to the type of a water paint, for example, consists of the above-mentioned monomer as a cross linking agent (B) at for [ 20 minutes ] - a 120-minute about room.

[0036]

[Effect of the Invention] Compared with the case where the conventional ultraviolet ray absorbents, such as a benzophenone system and a cyanoacrylate system, are contained, weatherability of the paint film which is obtained with the water paint constituent which comes to add a bis-benzotriazol phenol system compound (C) to an aquosity emulsion (A) according to this invention improves.

[0037] Since the hydroxyalkyl radical of the bis-benzotriazol phenol system compound (C) expressed with a general formula (1) constructs a bridge as the reason with functional groups, such as a radical polymerization nature partial saturation radical in an aquosity emulsion (A), or an isocyanate radical in a cross linking agent (B), this compound (C) is fixed in a paint film, and it is thought that it contributes to the weatherability of a paint film.

[0038]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is further explained to a detail. This invention is not limited to the thing of an example. In addition, the "weight section" and "% of the weight" are shown the "section" and "%."

[0039] The raising dissolution of the internal temperature was carried out by 82 degrees C, agitating, after it teaches the deionized water 300 section and the sodium dodecylbenzenesulfonate 1 section to the 2l. glass flask equipped with the example agitator of manufacture of an aquosity emulsion (A), a thermometer, and a cooling pipe and nitrogen permutes internal air with it. next, add the deionized water 320 section, the sodium dodecylbenzenesulfonate 50 section, and the pel oxo-2-ammonium-sulfate 2 section in another container, agitate well and foam -- the monomer mixed solution was added and agitated by the following presentations, the emulsification object was made, 4 hours was required and continuation dropping of it was carried out into the reaction container.

[0040]

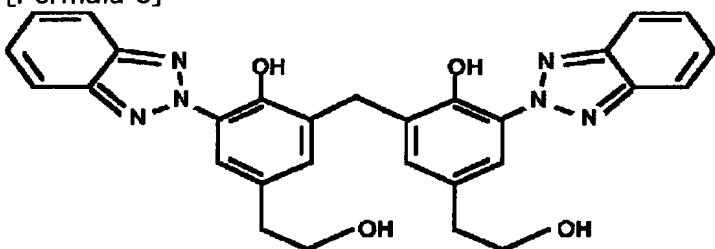
Styrene 275 section n-butyl acrylate 170 section 2-hydroxy methacrylate 50 section acrylic acid After 5 section dropping termination and after agitating at 82 degrees C for 2 hours, it cooled to 40 degrees C and the 50 % of the weight aquosity emulsion (A) of solid content concentration was obtained.

[0041] The example aluminum pigment paste MGof manufacture-51 (Asahi Chemical Co., Ltd. make, trade name, metal content 66.3%) 17 section of an aluminum pigment-content powder paste and the BUCHIRO cellosolve 20 section were added in the container, and the aluminum pigment-content powder paste of 30 % of the weight of solid content was obtained by carrying out stirring mixing.

[0042] As example 1 cross linking agent (B), the "RUVA-100" (Otsuka chemistry company make, trade name, bis-benzotriazol phenol system compound, \*\* 3) 1 section was added as a compound (C) in the "Staphyloid WD-220" (Takeda Chemical, Ltd. make, trade name, HMDI-MEK oxime block ghost) 40 section, and it fully stirred in it. Next, the 20 sections, the dibutyl tin JIRAU rate 2 section, and deionized water were added, the aluminum pigment-content powder paste of 30 % of the weight of solid content obtained by the 120 sections and the above in the 50 % of the weight aquosity emulsion (A) of solid content concentration obtained by this and the above was stirred by DISUPA, and solid content 30 % of the weight water paint NO.1 was obtained.

[0043]

[Formula 3]



[0044] RUVA-100: 2 and 2'-methylenebis [a 6-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-(2-hydroxyethyl) phenol] It sets in the example 2 example 1, and is an isophorone diisocyanate-MEK oxime block ghost as a cross linking agent (B). Solid content 30 % of the weight water paint NO.2 were obtained by the same actuation as an example 1 except blending the 40 sections.

[0045] Solid content 30 % of the weight water paint NO.3 were obtained by the same actuation as an example 1 except adding "TINUVIN-384" (the Ciba-Geigy make, a trade name, benzotriazol system ultraviolet ray absorbent) as a compound (C) in example of comparison 1 example 1. [ 1-section ]

[0046] Solid content 30 % of the weight water paint NO.4 were obtained by the same actuation except adding "TINUVIN-123" (the Ciba-Geigy make, a trade name, piperidinyl system ultraviolet ray absorbent) as a compound (C) in example of comparison 2 example 1. [ 1-section ] In addition, the content of combination of a water paint is shown in a table 1.

[0047]

[A table 1]

表1 水性塗料の配合割合

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
水性塗料 NO.		NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4
水性エマルジョン(A)	WD-220	120 (60)	120 (60)	120 (60)	120 (60)
	IPDI-MEK オキシムブロック	40 (40)		40 (40)	40 (40)
架橋剤(B)	RUVA-100: 化合物(C)	(1)	(1)		
	TINUVIN-123			(1)	
紫外線吸収剤	TINUVIN-384				(1)
	アルミ顔料分散ペースト MG-51	20 (6)	20 (6)	20 (6)	20 (6)
ジブチル錫ジラウレート:触媒		2 (1)	2 (1)	2 (1)	2 (1)
脱イオン水		177	177	177	177
30% 水性塗料		360 (108)	360 (108)	360 (108)	360 (108)

(固形分)

[0048] 25 micrometers of amine modified epoxy resin cation electrodeposition paints were painted to chemical conversion PAL bond #3020 (the Nihon Parkerizing Co., Ltd. make, a trade name, phosphoric acid zinc processing), and they were made it to carry out heat curing to the creation cold-rolled dull steel sheet of a paint test panel for 170 degrees C - 30 minutes. The back, "roux GABEKU AM" (a trade name, the Kansai Paint Co., Ltd. make, polyester resin / intermediate coat for melamine resin system automobiles) was painted so that desiccation thickness might be set to 30 micrometers, and 140 degrees C was able to be burned for -30 minutes.

[0049] Then, water paint NO.1- water paint NO.4 were painted by air spray painting. next, 80 degree-C-10 minutes -- preheating -- carrying out -- " -- serious cron HK-4" (the Kansai Paint Co., Ltd. make, a trade name, coating for acrylic melamine system clear topcoats) was painted. as for paint thickness, water paint NO.1- water paint NO.4 are serious 8-20 micrometers -- cron HK-4 could be 30-50 micrometers.

Subsequently, after setting by leaving it for 10 minutes at a room temperature, 140 degrees C could be burned for -30 minutes using the hot blast electrical-and-electric-equipment dryer, and the following performance test was presented with the obtained test panel. The engine-performance result of the test panel is shown in a table 2.

[0050]

[A table 2]

表2 性能評価

水性塗料 NO.	実施例1 NO1	実施例2 NO2	比較例1 NO3	比較例2 NO4
(注1) 保塗耐候性	○	○	△	×
(注2) 付着性	○	○	△	△
(注3) 防水性	○	○	△	△

Test-method (notes 1) acceleration weatherability: The paint film after carrying out for 1000 hours by the QUV acceleration BAKURO trial (UV irradiation 16 hours /, 60 degrees C, ice condensation 8 hours /, 50 degrees C) using the accelerated test machine by Q panel company was observed, and it evaluated as compared with the thing before examining the existence of abnormalities, such as blistering, discoloration, and separation.

[0051] assessment: -- appearance paint film assessment O: -- blistering, discoloration, separation, etc. are not accepted.

[0052]

\*\* : x:blistering, discoloration to which blistering, discoloration, separation, etc. are accepted in a part, Adhesion separation etc. is remarkably accepted to be (notes 2) : After giving the blemish which reaches the base of every ten every direction which intersects perpendicularly the plate after the above-mentioned trial mutually using a cutter knife so that the aquosity paint film of an example and the example of a comparison may be reached from a clear paint film at intervals of 2mm and forming 100 Coban eyes in a paint film, The cellophane tape was removed vertically and rapidly to the paint film on the front face.

[0053]

Assessment: Residual paint film number /100 piece O: 100 pieces /100 piece \*\*: 90 pieces /100 - 99 piece /, and 100 piece x: Each test panel is dried at a room temperature for 2 hours, after being immersed in a 40-degree C thermostat for seven days. Less than 90 piece / 100-piece (notes 3) water resisting

property : [ Later, ] After forming 100 Coban eyes in a paint film for the blemish which reaches the base of every ten every direction which intersects perpendicularly mutually using a cutter knife at intervals of 2mm, the cellophane tape was removed vertically and rapidly to the paint film on the front face.

[0054]

Assessment: Residual paint film number / 100 piece O: 100-piece / 100 piece \*\*:90 – 99 piece /, and 100 piece x: Less than 90 pieces / 100 pieces

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-12823

(P2002-12823A)

(43)公開日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(51)Int.Cl.  
C 0 9 D 201/00  
5/02  
7/12

識別記号

F I  
C 0 9 D 201/00  
5/02  
7/12

マーク (参考)  
4 J 0 3 8  
Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L. (全8頁)

(21)出願番号 特願2000-189535(P2000-189535)  
(22)出願日 平成12年6月23日(2000.6.23)  
(31)優先権主張番号 特願2000-128278(P2000-128278)  
(32)優先日 平成12年4月27日(2000.4.27)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000001409  
関西ペイント株式会社  
兵庫県尼崎市神崎町33番1号  
(72)発明者 中村 皇紀  
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内  
(72)発明者 原川 浩美  
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

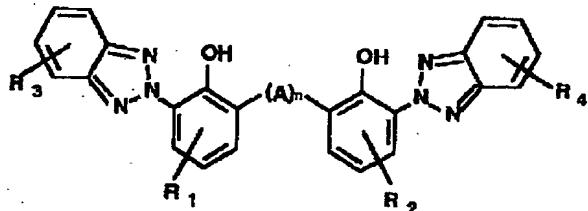
(54)【発明の名称】 水性塗料組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 耐候性及び安定性に優れた水性塗料を提供する。

【解決手段】 水性エマルション (A)、架橋剤 (B) 及び下記一般式 (1) で表されるビスベンゾトリアゾールフェノール系化合物 (C) を含有してなる水性塗料組成物。

一般式 (1)



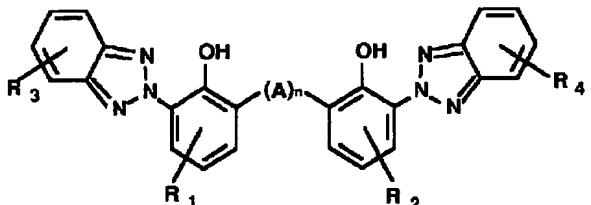
(式中Aは、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-SO-、又は-SO<sub>2</sub>-を示し、nは0又は1である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一又は異なって、水酸基または炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基、ラジカル重合性不飽和基、(メタ)アクリロ

イル基を示す。またR<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は同一又は異なって、水素原子、炭素数1~4個のアルキル基、炭素数1~4個のアルコキシ基、アリール基又はハロゲン原子を示す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性エマルション(A)及び、一般式(1)で表されるビスベンゾトリアゾールフェノール系化合物(C)を含有してなる水性塗料組成物。

## 【化1】一般式(1)



(式中Aは、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-SO-、又は-SO<sub>2</sub>-を示し、nは0又は1である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一又は異なって、水酸基または炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基、ラジカル重合性不飽和基、(メタ)アクリロイル基を示す。またR<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は同一又は異なって、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、アリール基又はハロゲン原子を示す。)

【請求項2】 さらに架橋剤(B)を含有するところの請求項1記載の水性塗料組成物。

【請求項3】 架橋剤(B)がプロックイソシアネート化合物、アミノ樹脂のいづれかである請求項2に記載の水性塗料組成物。

【請求項4】 架橋剤(B)にビスベンゾトリアゾールフェノール系化合物(C)を添加し、水性エマルション(A)に加えてなる請求項2又は3に記載の水性塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐候性に優れた塗膜を形成し得る水性塗料組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及びその課題】 最近では有機溶剤を希釈剤として用いる有機溶剤型塗料は、公害面からの有機溶剤の使用規制、健康面から労働作業環境及び省資源の面から有機溶剤の使用量を減らす傾向がある。このため、希釈剤として水を用いる水性塗料が注目されるようにな\*

り、それに伴い水性塗料への要求性能が高まってきている。ここで被塗物に上塗り塗料として用いられるところの水性塗料は、特に、自動車ボディでは海外の紫外線の強い地域(例えば、カリフォルニアやオセアニアなど)を走行した場合、その用途上、長期間にわたって太陽光にさらされ、そのため特に紫外線により塗膜中の成分が劣化して上塗り塗膜が割れたり、変色、退色などが見られる。それを防止するために、とくに上塗り塗料組成物中に紫外線吸収剤が添加される。

【0003】 例えば、シアノアクリレート系、ビペリジニル系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などが挙げられる。しかしこれらの紫外線吸収剤による塗膜の耐候性は不十分であり、特に、上記した自動車用上塗り塗料のように厳しい条件下での耐候性向上には、塗料中に紫外線吸収剤を多量に添加しなければならない。

【0004】 しかしその色彩性が重要視される上塗り塗料では紫外線吸収剤を多量に添加すると、太陽光の反射が変化したりすることから着色がみられ上塗り塗膜の色彩に影響したり、あるいは塗膜の表面にクラックが発生し易くなったりするという問題点がみられた。

【0005】 また、上記の紫外線吸収剤は塗膜中の樹脂と相溶性があまり良好でないため、経時での雨水、洗浄、ワックスなどによって塗膜中から溶出し易く長期間にわたって耐候性を保持できない問題点もあった。

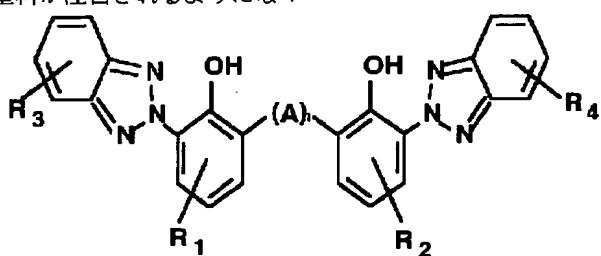
## 【0006】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、ビスベンゾトリアゾールフェノール系化合物を水性塗料に配合することにより、該ビスベンゾトリアゾールフェノール系化合物中の官能基と該水性塗料中の水性エマルション、架橋剤中の官能基が反応して、塗膜中に該化合物が保持され長期に優れた耐候性を発揮しうることを見い出し本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

1. 水性エマルション(A)、及び一般式(1)で表されるビスベンゾトリアゾールフェノール系化合物(C)を含有してなる水性塗料組成物。

## 【0007】

## 【化2】一般式(1)



(式中Aは、アルキレン基、-O-、-NH-、-S-、-SO-、又は-SO<sub>2</sub>-を示し、nは0又は1である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一又は異なって、水酸基または炭

素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基、ラジカル重合性不飽和基、(メタ)アクリロイル基を示す。またR<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は同一又は異なって、水

素原子、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、アリール基又はハロゲン原子を示す。)

2. さらに架橋剤(B)を含有するところの1項記載の水性塗料組成物。

3. 架橋剤(B)がブロックイソシアネート化合物、アミノ樹脂のいずれかである2項に記載の水性塗料組成物。

4. 架橋剤(B)にビスベンゾトリアゾールフェノール系化合物(C)を添加し、水性エマルション(A)に加えてなる2項又は3項に記載の水性塗料組成物、に関する。

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明において水性エマルション(A)は、被膜形成成分であり、従来公知の水分散性樹脂が特に制限なく使用可能であるが、通常ラジカル重合性不飽和单量体の1種又は2種以上を乳化剤(d)及び触媒の存在下で、乳化重合して得られるところの共重合体エマルションである。ラジカル重合性不飽和单量体としては、酸性基含有ラジカル重合性不飽和单量体(a)、水酸基含有ラジカル重合性不飽和单量体(b)及びその他のラジカル重合性不飽和单量体(c)などが挙げられ、この乳化重合反応は、单量体滴下法、单量体一括仕込み法、プレエマルション法などのいずれの方法でも可能である。

【0008】上記、酸性基含有ラジカル重合性不飽和单量体(a)は、得られる共重合体に水溶性を付与するものであり、酸性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基等が挙げられる。カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸等が挙げられ、スルホン酸基を有するものとしては、スルホエチルメタクリレートやそのナトリウム塩、アンモニウム塩がある。なお、酸性基含有ラジカル重合性不飽和单量体の酸性基の一部はスルホン酸基であることが好ましい。スルホン酸基は硬化促進効果があるためと考えられている。

【0009】水酸基含有ラジカル重合性不飽和单量体(b)としては、たとえば、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロビル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシプロビル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、アリルアルコール等が挙げられる。また、その他のラジカル重合性不飽和单量体(c)としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロビル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ラウリル等のアクリル酸アルキルエステル、イタコン酸エステル、マレイン酸ジメチル等のマレイン酸エステル、フマル酸ジメチル等のフマル酸エ

ステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロビル、メタクリル酸n-プロビル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸デシル等のメタクリル酸アルキルエステル；アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -tert-ブチルスチレン；アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル等、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、アリル(メタ)アクリレートなどの反応性2重結合を複数持つ多ビニル化合物；トリアルコキシビニルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシアルキルトリアルコキシシラン等のシラン化合物等；が挙げられ、これらの化合物は1種類、もしくは複数を組み合わせて使用できる。

【0010】上記、酸性基含有ラジカル重合性不飽和单量体(a)、水酸基含有ラジカル重合性不飽和单量体(b)及びその他のラジカル重合性不飽和单量体(c)の使用割合は、酸性基含有ラジカル重合性不飽和单量体(a)が、0.1～1.0重量%、好ましくは0.5～5重量%、水酸基含有ラジカル重合性不飽和单量体(b)が0.5～3.0重量%の範囲好ましく5～20重量%、その他のラジカル不飽和单量体(c)が、60～99.30重量%の範囲好ましくは75～94.5重量%の範囲が良い。酸性基含有ラジカル重合性不飽和单量体(a)が0.1重量%未満では化合物(C)との架橋性が不良となり、また1.0重量%を越えると水性エマルション(A)の安定性が低下するので好ましくない。

【0011】また、水酸基含有ラジカル重合性不飽和单量体(b)が0.5重量%未満では化合物(C)との架橋性が不良となり、また3.0重量%を越えると水性エマルション(A)の安定性が低下するので好ましくない。さらに、その他のラジカル重合性不飽和单量体(c)が406.0重量%未満では耐候性が不良となり、また99.4重量%を越えると水性エマルション(A)の安定性が低下するので好ましくない。

【0012】水性エマルション(A)の製造に用いるところの乳化剤(d)としては、アニオン性乳化剤、ノニオン系乳化剤、両イオン性乳化剤などが挙げられる。アニオン性乳化剤としては、ドデシルベンゼンスルホ酸、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルファン酸塩、アルキルリン酸塩、コハク酸モノアルキルナトリウム塩、スルホコハク酸ジアルキルナトリウム塩などが挙げられる。

【0013】ノニオン性乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン誘導体類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、アルキルアルカノールアミド類などが挙げられる。例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテボリオキシエチレンフェノルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどがある。

【0014】両イオン性乳化剤としては、ジメチルアルキルベダイン類、ジメチルアルキルラウリルベダイン類、アルキルグリシン類等が挙げられる。またポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸塩のようなアニオノ-ノニオン性乳化剤なども使用可能である。

【0015】乳化剤(d)の配合量としては、水性エマルション(A)の固形分を100重量%に対して、0.5~10重量%の範囲、好ましくは1.0~5.0重量%が良い。0.5重量%未満であると水性エマルション(A)の水分散性が低下し安定性が悪くなる。また10重量%を越えると形成した塗膜の耐水性が低下するので好ましくない。また水性エマルション(A)の製造に用いられる触媒としては、ペルオキソ2-硫酸アンモニウムなどが挙げられる。

【0016】本発明では、上記水性エマルション(A)中の官能基と架橋しうる架橋剤(B)を含有することができる。該架橋剤(B)としては、ブロックイソシアネート化合物やアミノ樹脂(メラミン樹脂、ベンゾグアニン樹脂、尿素樹脂など)が挙げられるが、架橋性、反応性の面からはブロックイソシアネート化合物が好ましい。

【0017】本発明において架橋剤(B)として用いるブロックイソシアネート化合物は、脂肪族及び/又は脂環式のイソシアネート化合物をブロック剤でブロックした化合物である。イソシアネート化合物が脂肪族及び/又は脂環式以外のイソシアネート化合物、例えば芳香族イソシアネート化合物の場合には塗膜の耐候性の劣化等を招くので好ましくない。

【0018】脂肪族及び/又は脂環式のイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレン

ジイソシアネート、メチレンジイソシアネート等の脂肪族、脂環族のイソシアネート化合物、またはそれらの2量体、3量体、及びこれらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油等の低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物が挙げられる。

【0019】一方、前記ブロック剤はイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してブロックするものであり、そして付加によって生成するブロックイソシアネート化合物は常温において安定で、かつ約100°Cから200°Cに加熱した際、ブロック剤を解離してイソシアネート基を再生しうるものであることが望ましい。この様な条件を満たすブロック剤としては、例えば、ε-カプロラクタム、γ-カプロラクタム等のラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系化合物；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物などが挙げられる。

【0020】本発明において上記、一般式(i)で表されるビスベンゾトリアゾールフェノール系化合物(C)(以下、化合物(C)と略すことあり。)は、紫外線吸収剤として働くものであり、単独でも効果を發揮するが、分子内に水酸基やヒドロキシアルキル基などの良好な反応性を有する官能基を有するため、これらが後述の水性エマルション(A)中の官能基や架橋剤(B)中の官能基と化学結合され易く、長期のバクロにおいても塗膜中から溶出することなく塗膜の耐候性を保持しうるものである。

【0021】上記一般式(1)で示される、[A]の部分に使用するアルキレン基としては、メチレン、エチレン、2-ブチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ベンタメチレン、ヘキサメチレン、プロピレン、イソプロピレン、エチルエチレン、1-メチルトリメチレン、2-メチルトリメチレン、2,2-ジメチルトリメチレンなどの直鎖状または分岐状のものが挙げられる。

【0022】化合物(C)中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>に相当するヒドロキシアルキル基としては、たえばメチル、エチル、ブロビル、イソブロビル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ベンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシルなどの、炭素数1~12の直鎖状または分岐状のアルキル基の任意の位置に、1~3個の水酸基が置換した基などが挙げられる。

【0023】具体例としては、これに限定されないが、例えば、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシブロビル、2,3-ジヒドロキシブロビル、4-ヒドロキシブチル、1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル、5,5,4-トリヒドロキシベンチ

ル、5-ヒドロキシベンチル、6-ヒドロキシヘキシル、1-ヒドロキシソプロビル、2-メチル-3-ヒドロキシプロビル、7-ヒドロキシヘプチル、8-ヒドロキシオクチル、9-ヒドロキシノニル、10-ヒドロキシデシル、11-ヒドロキシウンデシル、12-ヒドロキシドデシルなどがあげられる。本発明においては、上記の中でもとくに炭素数2~4のヒドロキシアルキル基が好ましい。

【0024】化合物(C)中のR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>に相当する炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルなどの直鎖状または分岐状のものが挙げられる。

【0025】化合物(C)中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>に相当する炭素数1～4のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシなどの直鎖状または分岐状のものが挙げられる。

【0026】化合物(C)中のR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>に相当するアリール基としては、例えば、フェニル環上に炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルコキシ、ハロゲン原子などを有することのあるフェニル、ナフチルなどがあげられる。ハロゲン原子としては、たとえばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

－ブロモ－2H-ベンゾトリアゾール－2-イル)－4-  
-(2-ヒドロキシプロビル)フェノール]、2, 2'-  
-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-  
-イル)-4-(4-ヒドロキシブチル)フェノー  
ル]、2, 2'-メチレンビス[6-(5-クロロ-2  
H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒド  
ロキシブチル)フェノール]。  
【0028】2'-メチレンビス[6-(5-ブロモ-  
2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-ヒ  
ドロキシブチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビ  
ス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-  
-(5-ヒドロキシヘプチル)フェノール]、2, 2'-  
-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-  
-イル)-4-(6-ヒドロキシヘキシル)フェノー  
ル]、1, 1-ビス{2-[6-(2H-ベンゾトリアゾ  
ール-2-イル)-1-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロ  
キシエチル)フェニル]}プロパン、2, 2-ビス{2  
-[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-1-  
-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)フェニ  
ル]}ブタン、ビス{2-[6-(2H-ベンゾトリア  
ゾール-2-イル)-1-ヒドロキシ-4-(2-ヒド  
ロキシエチル)フェニル}エーテル、ビス{2-[6-  
(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-1-ヒドロ  
キシ-4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル}アミ  
ン、ビス{2-[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-  
-イル)-1-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチ  
ル)フェニル}スルフィド、ビス{2-[6-(2H-  
ベンゾトリアゾール-2-イル)-1-ヒドロキシ-4-  
(2-ヒドロキシエチル)フェニル}スルホキシド、  
ビス{2-[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-1-  
-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)  
フェニル}スルホン等、2, 2'-メチレンビス[6-  
(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(メタ)  
アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシベンゼン]、  
2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾ  
ール-2-イル)-4-((メタ)アクリロイルオキシ  
メチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-  
(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-(メタ)  
アクリロイルオキシエチル)フェノール]、  
2, 2'-メチレンビス[6-(5-クロロ-2H-ベ  
ンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-(メタ)  
アクリロイルオキシエチル)フェノール]、2, 2'-  
-メチレンビス[6-(5-ブロモ-2H-ベンゾトリア  
ゾール-2-イル)-4-(2-(メタ)アクリロイルオ  
キシエチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス  
[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-(メ  
タ)アクリロイルオキシプロビル)フェノール]、  
2, 2'-メチレンビス[6-(5-クロロ-2H-ベ  
ンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-(メタ)  
アクリロイルオキシプロビル)フェノール]、2,

2' -メチレンビス [6-(5-ブロモ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロビル)フェノール]、2, 2' -メチレンビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-(メタ)アクリロイルオキシプロビル)フェノール]、2, 2' -メチレンビス [6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-(メタ)アクリロイルオキシプロビル)フェノール]、2, 2' -メチレンビス [6-(5-ブロモ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-(メタ)アクリロイルオキシプロビル)フェノール]、2, 2' -メチレンビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-(メタ)アクリロイルオキシブチル)フェノール]、2, 2' -メチレンビス [6-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(4-(メタ)アクリロイルオキシブチル)フェノール]、3, 3-[2, 2' -ビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-1-ヒドロキシ-4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)フェニル]ブロバン、2, 2-[2, 2' -ビス [6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-1-ヒドロキシ-4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)フェニル]ブタンが挙げられる。これらの化合物(C)は、それぞれ単独で使用されるか、又は2種以上を併用することもできる。

【0029】本発明における化合物(C)の配合割合は、水性エマルション(A)、架橋剤(B)の固形分の合計量を100重量%に対して0.5~50重量%、好ましくは1~30重量%の範囲で使用されることがよい。使用量が0.5重量%未満の場合は形成された塗膜の耐候性向上に効果がなく、また50重量%を越えると水性塗料の安定性が劣る。

【0030】上記化合物(C)は、水に溶解しないのでその添加方法としては、例えば、架橋剤(B)に添加した後、十分に攪拌、分散を行し、これを水性エマルション(A)に添加することが好適である。また化合物(C)の添加方法として水性エマルション(A)の製造時に単量体混合物に混合し、乳化重合を行うことによりエマルション粒子内に包含させることもできる。さらに化合物(C)の添加方法として顔料分散ベーストの作成時に顔料とともに添加し、分散樹脂によりエナメル化することも可能である。

【0031】上記、顔料としては従来から使用しているものを制限なしに使用でき、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ、アルミニウムベースト、バール粉、グラファイト、MIO、フタロシアニンブルーなどの着色顔料；クレー、マイカ、バリタ、タルク、炭酸

カルシウム、シリカなどの体质顔料；その他顔料としてリン酸亜鉛、リン酸鉄などの防錆顔料などが挙げられる。

【0032】本発明組成物は、また必要に応じて造膜助剤、硬化触媒、消泡剤、増粘剤、凍結防止剤などの塗料用添加剤や従来公知の紫外線吸収剤、光安定剤を塗膜性能に悪影響を及ぼさない範囲で併用してもよい。

【0033】上記の通り得られる本発明組成物を塗布する被塗物としては、アルミニウム、鉄鋼、亜鉛、錫、

10 銅、ステンレスなどの金属被塗物、鉄鋼表面に亜鉛、錫、クロムなどをメッキしたメッキ処理金属基被塗物、鉄鋼などの表面をクロム酸、リン酸などで処理した化成処理金属基被塗物及びこれら基材上に電着塗装あるいは中塗り塗装を施してなる被塗物などが挙げられる。

【0034】その塗装方法は、例えば刷毛塗り、スプレー吹き付け塗り、ローラー塗り、浸漬塗り、静电粉体塗装、または電着塗装などの手段で被塗物表面に塗布することができる。塗布量は塗料種、塗装手段、使用目的などによって異なるが、一般には約1~500μm、好ましくは約10~80μmの範囲が良い。膜厚が1μm未満では耐候性に効果がなく、また膜厚が500μmを越えると被塗物との付着性が劣る。

【0035】塗膜の乾燥温度と時間は、水性塗料のタイプに応じて条件を選択することができ、例えば上記単量体からなる水性エマルション(A)、ブロックポリイソシアネート化合物を架橋剤(B)として含有する水性塗料は、80°C~150°Cで20分間~120分間程度で十分と考える。

【0036】  
30 【発明の効果】 本発明によれば水性エマルション(A)にビスベンゾトリアゾールフェノール系化合物(C)を添加してなる水性塗料組成物により得られる塗膜は、ベンゾフェノン系、シアノアクリレート系などの従来の紫外線吸収剤を含有した場合に比べ、耐候性が向上する。

【0037】その理由として、一般式(1)で表されるビスベンゾトリアゾールフェノール系化合物(C)のヒドロキシアルキル基が、水性エマルション(A)中のラジカル重合性不飽和基、又は架橋剤(B)中のイソシアネート基等の官能基と架橋することから、塗膜中に該化合物(C)が固定され塗膜の耐候性に寄与するものと思われる。

【0038】  
40 【実施例】 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明は実施例のものに限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

【0039】水性エマルション(A)の製造例  
攪拌機、温度計、冷却管を装備した2リットルのガラス製フラスコに、脱イオン水300部とドデシルベンゼン

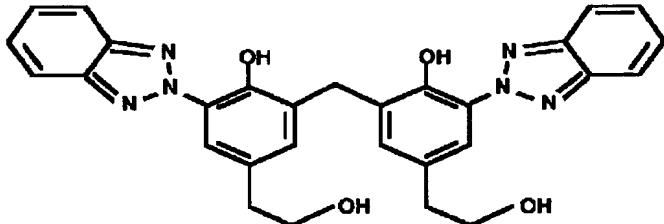
スルホン酸ソーダ1部を仕込み、内部の空気を窒素で置換した後攪拌しつつ内部温度を82°Cまでに上げ溶解させた。次に別容器に脱イオン水320部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ50部、ペルオキソ2-硫酸アンモニウム2部を添加し、よく攪拌して泡立て、以下の組成でモノマー混合溶液を加えて攪拌し乳化物を作り、それを4時間をして反応容器中へ連続滴下した。

## 【0040】

スチレン	275部
n-ブチルアクリレート	170部
2-ヒドロキシメタクリレート	50部
アクリル酸	5部
滴下終了後、82°Cで2時間攪拌した後、40°Cまで冷却して、固体分濃度50重量%水性エマルション(A)を得た。	

## 【0041】アルミ顔料分散ペーストの製造例

アルミニウム顔料ペーストMG-51(旭化成株式会社製、商品名、金属含有量 66.3%) 17部とブチロ\*



## 【0044】RUVA-100: 2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(2-ヒドロキシエチル)フェノール]

## 実施例2

実施例1において、架橋剤(B)としてイソホロンジイソシアネート-MEKオキシムプロック化物40部を配合する以外は、実施例1と同様の操作にて、固体分30重量%水性塗料NO.2を得た。

## 【0045】比較例1

実施例1において化合物(C)として「TINUVIN-384」(チバ・ガイギー社製、商品名、ベンゾトリ※

\*セロソルブ20部を容器に添加し、攪拌混合することによって固体分30重量%のアルミニウム顔料分散ペーストを得た。

## 【0042】実施例1

架橋剤(B)として「スタフィロイドWD-220」(武田薬品株式会社製、商品名、HMDI-MEKオキシムプロック化物)40部に、化合物(C)として「RUVA-100」(大塚化学社製、商品名、ビスベンゾトリアゾールフェノール系化合物、化3)1部を添加し

10 十分に攪拌した。次に、これと上記にて得られた固体分濃度50重量%水性エマルション(A)を120部、上記により得られた固体分30重量%のアルミニウム顔料分散ペーストを20部、ジブチル錫ジラウレート2部、及び脱イオン水を加えてディスパーで攪拌し、固体分30重量%水性塗料NO.1を得た。

## 【0043】

## 【化3】

※アゾール系紫外線吸収剤)を1部添加する以外は、実施例1と同様の操作にて固体分30重量%水性塗料NO.3を得た。

## 【0046】比較例2

30 実施例1において化合物(C)として「TINUVIN-123」(チバ・ガイギー社製、商品名、ビペリジニル系紫外線吸収剤)を1部添加する以外は、同様の操作にて固体分30重量%水性塗料NO.4を得た。なお表1に水性塗料の配合内容を示す。

## 【0047】

## 【表1】

表1 水性塗料の配合割合

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
水性塗料 NO.		NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4
水性エマルション(A)		120 (80)	120 (80)	120 (80)	120 (80)
架橋剤(B)	スタフィロイド WD-220	40 (40)		40 (40)	40 (40)
	IPDI-MEK オキシムプロック		40 (40)		
紫外線吸収剤	RUVA-100: 化合物(C)	(1)	(1)		
	TINUVIN-123			(1)	
	TINUVIN-384				(1)
アルミ顔料分散ペースト MG-51		20 (6)	20 (6)	20 (6)	20 (6)
ジブチル錫ジラウレート:触媒		2 (1)	2 (1)	2 (1)	2 (1)
脱イオン水		177	177	177	177
30% 水性塗料		360 (108)	360 (108)	360 (108)	360 (108)

(固体分)

## 【0048】塗装試験板の作成

冷延ダル鋼板に化成処理バルボンド#3020（日本バーカライジング社製、商品名、りん酸亜鉛処理）にアミン変性エポキシ樹脂カチオン電着塗料を25μm塗装し、170°C-30分間熱硬化させた。その後「ルーガベーケAM」（商品名、関西ペイント株式会社製、ポリエステル樹脂／メラミン樹脂系自動車用中塗り塗料）を乾燥膜厚が30μmになるように塗装し、140°C-30分間焼き付けた。

【0049】その後、エアスプレー塗装により水性塗料NO.1～水性塗料NO.4を塗装した。次に80°C-10分でプレヒートを行い、「マジクロンHK-4」（関西ペイント社製、商品名、アクリルメラミン系クリヤートップコート用塗料）を塗装した。塗装膜厚は水性塗料NO.1～水性塗料NO.4が8～20μm、マジクロンHK-4が30～50μmとした。次いで、室温で10分間放置してセッティングを行ったのち、熱風電気乾燥機を用いて140°C-30分間焼き付け、得られた試験板を下記性能試験に供した。表2にその試験板の性能結果を示す。

【0050】

【表2】

表2 性能結果

水性塗料NO	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
(注1)促進耐候性	○	○	△	×
(注2)付着性	○	○	△	△
(注3)耐水性	○	○	△	△

## 試験方法

(注1) 促進耐候性：Qバネル社製促進試験機を用いたQUV促進パクロ試験（紫外線照射16時間／60°C、\*30

\* 水凝集8時間／50°C)で1000時間行った後の塗膜を観察し、フクレ、変色、ハガレ等の異常の有無を試験前のものと比較して評価した。

## 【0051】評価：外観塗膜評価

○：フクレ、変色、ハガレ等が認められない。

## 【0052】

△：フクレ、変色、ハガレ等が一部分に認められる

×：フクレ、変色、ハガレ等が著しく認められる

(注2) 付着性：上記試験後の板を、クリヤー塗膜から実施例及び比較例の水性塗膜に達するようにカッターナイフを用いて互いに直交する縦横10本ずつの素地に達する傷を2mm間隔でつけて、塗膜に100個のコバン目を形成した後、その表面にセロハンテープを塗膜に対して垂直にかつ急激に剥がした。

## 【0053】

評価：残存塗膜個数／100個

○：100個／100個

△：90個／100個～99個／100個

×：90個未満／100個

20 (注3) 耐水性：各試験板を40°Cの恒温槽に7日間浸漬した後、室温にて2時間乾燥し後、カッターナイフを用いて互いに直交する縦横10本ずつの素地に達する傷を2mm間隔で塗膜に100個のコバン目を形成した後、その表面にセロハンテープを塗膜に対して垂直にかつ急激に剥がした。

## 【0054】

評価：残存塗膜個数／100個

○：100個／100個

△：90個～99個／100個

×：90個未満／100個

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 CC021 CC071 CC081 CG141  
 CH031 CH041 CH071 CH081  
 CJ131 CL001 DA112 DG302  
 GA01 GA02 GA03 GA06 GA12  
 GA13 JB18 KA03 KA12 MA08  
 MA10 NA03 PB07 PC02